

## Nickelbasislegierung für die Hochtemperaturtechnik

Die Erfindung betrifft eine kriechfeste korrosionsbeständige Nickelbasislegierung für Anwendungen in der Hochtemperaturtechnik.

An metallische Werkstoffe, insbesondere für Warmarbeitswerkzeuge, für Komponenten von Gasturbinen und Motoren, für Elemente im Ofenbau sowie in der chemischen Industrie, werden in zunehmendem Maße erhöhte mechanische und korrosionschemische Anforderungen bei Einsatztemperaturen von über 900°C gestellt. Der Korrosionsbeanspruchungen wegen, aber auch im Hinblick auf die Festigkeit und die Zeitstandseigenschaften des Werkstoffes eignen sich chromhaltige Nickelbasislegierungen gut für einen Einsatz bei höchsten Temperaturen.

Eine Nickelbasislegierung mit der Kurzbezeichnung NiCr 7030 entsprechend DIN-Werkstoffnummer 2.4658 gilt als hitzebeständig und wird für Heizleiter, Ofenbauteile und dergleichen eingesetzt. Obwohl ein derartiger Werkstoff je nach Silizium- und Aluminiumgehalt gute Oxidationsbeständigkeit besitzt, weist dieser jedoch geringe Festigkeit und niedrige Dauerstandseigenschaften sowie hohe Kriechwerte bei Einsatztemperaturen um 1000°C auf.

Aus der DE-C- 4411228 ist eine hochwarmfeste Nickelbasislegierung bekannt geworden. Diese hochwarmfeste, oxidationsbeständige, massiv aufgestickte, warm- und kaltverformbare Nickelbasislegierung besteht im wesentlichen aus ( in Masse-%) 0,001 bis 0,15 Kohlenstoff, 0,10 bis 3,0 Stickstoff, 25,0 bis 30,0 Chrom, mehr als 0,3 bis 1,2 Stickstoff, 0,001 bis 0,01 Bor, 0,01 bis 0,5 Yttrium, Cer, Lanthan, Hafnium und Tantal, einzeln oder in Kombination, Rest Nickel mit einem Anteil von mindestens 64,0 %. Durch den Kohlenstoffgehalt kann zwar eine Mischkristallverfestigung erreicht werden, die hauptsächlich wirksamen Elemente obiger Legierung im Hinblick auf die Hochtemperatureigenschaften sind jedoch Chrom und Stickstoff. Chrom und Stickstoff bilden Chromnitride, welche die Zeitstandsfestigkeit verbessern, wobei Stickstoff zusätzlich eine Mischkristallverfestigung erbringt. Mit der Legierung gemäß DE-C-4411228

09880068 "061401

erscheinen deutlich verbesserte Zeitstandsfestigkeits- und Warmfestigkeitswerte erreichbar.

Bei den bekannten Nickelbasiswerkstoffen, die in zunehmendem Maße höheren Beanspruchungen ausgesetzt werden, treten im Temperaturbereich zwischen 900°C und 1200°C ein sogenanntes Kriechen des Werkstoffes unter Belastung und eine Verschlechterung der Korrosionsbeständigkeit, insbesondere bei zyklischer Beanspruchung auf. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, diesen Mangel zu beseitigen und eine verbesserte Nickelbasislegierung für Hochtemperaturanwendungen zu schaffen.

Diese Aufgabe löst eine kriechfeste korrosionsbeständige Nickelbasislegierung bestehend aus in Gew.-%

0,0015	bis 0,60 Kohlenstoff (C)
0,20	bis 0,90 Stickstoff (N)
22,0	bis 32,0 Chrom (Cr)
5,0	bis 20,0 Elemente der Gruppe 4,5 und 6 des Periodensystems ausgenommen Cr
0,03	bis 3,0 Aluminium (Al)
0,4	bis 3,0 Silizium (Si) bis 0,15 Elemente der Gruppe 3 des Periodensystems ausgenommen Actinoide bis 0,60 Mangan (Mn) bis 14,8 Eisen (Fe) bis 0,01 Bor (B) max 0,014 Phosphor (P) max 0,004 Schwefel (S) min 51 Nickel (Ni) und/oder Cobalt (Co)

und erschmelzungsbedingte Verunreinigungen.

Die mit der Erfindung erreichten Vorteile sind im wesentlichen darin begründet, daß im Werkstoff bei Temperaturen bis 1200°C ein Korngrenzengleiten durch stabile Ausscheidungen in den Korngrenzenbereichen weitgehend verhindert und eine gesteigerte Mischkristallverfestigung erreicht werden. Weiters ist die Haftfestigkeit

der Chrom-Spinelle oder dergleichen Schichten an der Oberfläche erhöht, wodurch eine verbesserte Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit der Teile gegeben ist.

Nachfolgend sollen die Wirkung und Wechselwirkung der Elemente der erfindungsgemäßen Nickelbasislegierung näherbeschrieben werden.

Die Elemente der Gruppe 4,5 und 6 (ausgenommen Chrom), das sind im wesentlichen Titan (Ti), Zirkonium (Zr), Hafnium (Hf), Vanadin (V), Niob (Nb), Tantal (Ta), Molybdän (Mo) und Wolfram (W) wirken mischkristallverfestigend und besitzen unterschiedliche Aktivitäten bezüglich der nichtmetallischen Elemente Kohlenstoff und Stickstoff. Ta und Nb bilden beispielsweise thermisch hochstabile Nitride, hingegen ist die Stickstoffaffinität der starken Karbidbildner Mo und W gering. Es hat sich gezeigt, daß die Elemente der Gruppe 4,5 und 6 (ausgenommen Cr) mit einer Konzentration im Werkstoff von mindestens 5, höchstens jedoch 20 Gew.-% teilweise festigkeitssteigernd im Atomgitter der Matrix eingelagert sind und teilweise Nitrid- und/oder Karbonitridausscheidungen bilden, welche die Korngrenzenfestigkeit erhöhen und somit eine Korngrenzgleiten bei Temperaturen über 1000°C erschweren. Weiters verhindern die Ausscheidungen ein Kornwachstum bei diesen Bedingungen wirkungsvoll.

Ein Ausmaß der Mischkristallverfestigung kann dabei durch den Kohlenstoffgehalt und den Gehalt an starken Karbidbildnern eingestellt werden. Ist beispielsweise der Kohlenstoffanteil der Legierung gering, werden die stark karbidbildenden Elemente verstärkt im Kristallgitter der Mischkristalle eingebaut und verspannen dieses.

Ein weiterer entscheidender Vorteil der erfindungsgemäßen Legierung besteht darin, daß die oben angeführten Elemente, insbesondere die Elemente Mo und W, die peritektische Umwandlung der II-Phase durch Substitution von Cr-Atomen zu höheren Temperaturen verschieben und dadurch eine Stabilisierung der II-Ausscheidungen unter Anwendungsbedingungen bewirkt wird. Eine mit steigender Temperatur bei etwa 1000°C stattfindende Umwandlung



in Ni-Cr-N-Legierungen, welche mit einer Volumsänderung von etwa  $1 \times 10^{-3} \%$

verbunden ist, wird beispielsweise, wie aus Tabelle 1 ersehen werden kann, durch eine Mo-Konzentration von 4 Gew.-% auf eine Temperatur von über 1210°C angehoben. Bei zyklischer Temperaturbeaufschlagung und Materialbeanspruchung sind durch den Zusatz von zum Beispiel Mo Volumsänderungen auch bei hohen Einsatztemperaturen nicht gegeben, was eine Verbesserung der Hochtemperaturkorrosions- Beständigkeit bewirkt, weil keine Initiation zum Abplatzen von Teilen der Chrom-Spinell-Oberflächenschicht vorliegt.

Kohlenstoff mit einem Gehalt von größer als 0,0015 Gew.-% fördert die Nitrid- und Karbonitridbildung, entzieht jedoch bei einem Gehalt von größer als 0,6 Gew.-% der Legierung zu große Mengen an karbidbildenden Elementen, was einer Matrixverfestigung entgegenwirkt. Bevorzugt werden Kohlenstoffgehalte von 0,16 bis 0,5 Gew.-%.

Wenn in günstiger Weise der Verhältniswert Stickstoff - zu Kohlenstoffgehalt in der Legierung im Bereich von 0,5 bis 5,5, vorzugsweise 1,0 bis 4,0, gegebenenfalls 1,0 bis 3,0, liegt, werden besonders wirkungsvolle und stabile Karbonitridausscheidungen gebildet und eine effiziente Mischkristallverfestigung erreicht.

Um eine möglichst stabile  $\gamma$ - Phase bei hohen Verwendungstemperaturen des Werkstoffes , aber auch gleichzeitig eine wirksame Mischkristallhärtung zu erreichen, ist es von Vorteil, wenn die Nickelbasislegierung eine Summenkonzentration von Molybdän und Wolfram in Gew.-% gemäß dem Zusammenhang

$$\text{Mo} + \frac{\text{W}}{2} = 3,0 \text{ bis } 10, \text{ vorzugsweise } 4,0 \text{ bis } 8,0 \text{ aufweist.}$$

Bevorzugt werden Chromgehalte in Gew.-% von 25 bis 30. Zur Minimierung der Hochtemperaturkorrosion ist es wichtig, daß der Werkstoff mindestens 0,03 Gew.-% Al und mindestens 0,4 Gew.-% Si enthält. Höhere Gehalte als 3,0 Gew.-% Al führen zu einem nachteiligen Ausscheidungsverhalten, zu Spannungsrissen und zu einer Grobkornbildung und höhere Gehalte als 3,0 % Si verschlechtern die Warmverformbarkeit der Legierung.

Die Korrosionsbeständigkeit bei hohen Temperaturen kann gesteigert werden, wenn der Werkstoff mit Elementen der Gruppe 3 des Periodensystems, das sind

Scandium (Sc), Yttrium ( Y) Lanthan ( La) und Lantanide bis zu einer Konzentration von 0,15 Gew.-% legiert ist. Dabei sind Gehalte zwischen 0,01 und 0,12 Gew.-% bevorzugt.

Im folgenden soll die Erfindung weiter erläutert werden:

Nickelbasislegierungen mit einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung können mit Hilfe der Druckmetallurgie, bei welcher die flüssige Schmelze bis zur Erstarrung derselben unter hohem Druck gehalten wird, ( z. B. DESU- Verfahren) oder pulvermetallurgisch hergestellt werden. Bei Anwendung einer PM- Technologie wird erst ein Metallpulver mit den gewünschten Gehalten an metallischen Elementen hergestellt, anschließend dieses Pulver über die Gasphase bei erhöhter Temperatur aufgestickt und heißisostatisch gepreßt.

Eine Verformung des Guß- oder Sinterblockes erfolgt meist nach einer Homogenisierung des Materials bei 1250 °C bei einem Umformen bei 1200°C. Dabei werden Korngrößen von 35 bis 80 µm und Nitridausscheidungen mit einem Durchmesser von 1 bis 5 µm im Werkstoff erstellt.

Wie früher erwähnt, wird die Umwandlungstemperatur der II-Phase durch eine Anwesenheit von Elementen der Gruppe 4,5 und 6 ( außer Cr) erhöht. In Tab. 1 sind die ermittelten Auflösungs- und Bildungstemperaturen, die Zusammensetzung der II-Phase und jene des  $\gamma$ - Mischkristalles für eine Mo-freie Ni-Cr-N- Legierung und für solche mit einem Mo- Gehalt von 4 und 8 Gew.-% sowie eine mit 4 Gew.-% W angegeben. Bei Konzentrationen von 8 Gew.-% Mo und 0,7 Gew.-% N liegen beispielsweise beide Temperaturwerte für eine  $\gamma \leftrightarrow \epsilon$ - Umwandlung über 1300°C.

Die II- Phase weist dabei einen erniedrigten Chromgehalt von 45 Gew.-% bei einer Molybdänkonzentration von 11 Gew.-% auf. Der  $\gamma$ - Mischkristall besitzt bei einer verminderten Nickelkonzentration erhöhte Chromwerte von 29 Gew.-% und einen Molybdängehalt von 6,5 Gew.-% .

Tab. 1.: Einfluß des Molybdän-und Wolframgehaltes auf das Intervall der  $\gamma + Cr_2N$  Umwandlungstemperatur  $\Delta T$  (Dilatometer - Untersuchungen)

Chemische Zusammensetzung [Gew. %]	Ni 30Cr 0,9N	Ni 30Cr 4W 0,7N	Ni 30Cr 4Mo 0,7N	Ni 30Cr 8Mo 0,7N
$\Delta T$ (Erwärmen)	1120-1185°C	1160-1180°C	1210-1280°C	>1300°C
$\Delta T$ (Abkühlen)	1180-1195°C	1180-1240°C	1260-1280°C	>1300°C
$\pi$ -Phase Zusammensetzung [Gew. %]	42Ni 58Cr	41Ni 53Cr 4,5W	41Ni 51Cr 8Mo	43Ni 45Cr 11Mo
$\gamma$ -Matrix Zusammensetzung [Gew. %]	77Ni 23Cr	68Ni 26Cr 5W	69Ni 28Cr 3,5Mo	65Ni 29Cr 6,5Mo

Die Tabelle 2 zeigt die chemische Zusammensetzung von erfindungsgemäßen Legierungen ( Leg. 1 bis 5) und Vergleichslegierungen ( Leg. 6 bis 9).

In Tabelle 3 sind die mechanischen Eigenschaften der Legierungen bei 800°C. bei 1000° C und bei 1100°C angeführt.

Im Vergleich ist festzustellen, daß durch die erfindungsgemäßen legierungstechnischen Maßnahmen die 0,2% Dehngrenzen ( Rp0,2) des Werkstoffes wesentlich erhöht sind und die Bruchdehnung (A) jeweils geringere Werte aufweist. Gegenüber dem Stand der Technik ist insbesondere die Kriechfestigkeit bei 1% Dehnung der Nickelbasislegierungen nach der Erfindung wesentlich verbessert.

Die Beständigkeit gegen Hochtemperaturkorrosion war bei den erfindungsgemäßen Legierungen um etwa 16% (Legierung 3 um mehr als 22%) gegenüber jenen des Standes der Technik verbessert.

## Patentansprüche

1. Kriechfeste korrosionsbeständige Nickelbasislegierung für eine Anwendung in der Hochtemperaturtechnik bestehend aus in Gew.-%

0,0015	bis	0,60	Kohlenstoff (C)
0,20	bis	0,90	Stickstoff (N)
22,0	bis	32,0	Chrom (Cr)
5,0	bis	20,0	Elemente der Gruppe 4,5 und 6 des Periodensystems, ausgenommen Cr
0,03	bis	3,0	Aluminium (Al)
0,4	bis	3,0	Silizium (Si)
	bis	0,15	Elemente der Gruppe 3 des Periodensystems, ausgenommen Actinoide
	bis	0,60	Mangan (Mn)
	bis	14,8	Eisen (Fe)
	bis	0,01	Bor (B)
	max	0,014	Phosphor (P)
	max	0,004	Schwefel (S)
	min	51	Nickel (Ni) und/oder Cobalt (Co)

und erschmelzungsbedingte Verunreinigungen.

2. Nickelbasislegierung nach Anspruch 1, enthaltend in Gew.-%

0,16 bis 0,5 C

3. Nickelbasislegierung nach Anspruch 1 oder 2 mit der Maßgabe, daß der Verhältniswert Stickstoff zu Kohlenstoff 0,5 bis 5,5, vorzugsweise 1 bis 4, gegebenenfalls 1 bis 3, beträgt

$$\frac{N}{C} = 0,5 \text{ bis } 5,5, \text{ vorzugsweise } 1,0 \text{ bis } 4,0, \text{ gegebenenfalls } 1 \text{ bis } 3$$

4. Nickelbasislegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, enthaltend eine Summenkonzentration von Molybdän und Wolfram in Gew.-% gemäß dem Zusammenhang:

$$Mo + \frac{W}{Z} = 3,0 \text{ bis } 10,0, \text{ vorzugsweise } 4,0 \text{ bis } 8,0$$

5. Nickelbasislegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, enthaltend in Gew.-%  
25,0 bis 30,0 Cr

6. Nickelbasislegierung nach Anspruch 1 bis 5, enthaltend in Gew.-%  
0,5 bis 1,0 Si

7. Nickelbasislegierung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 enthaltend in Gew.-%  
0,01 bis 0,12 Elemente der Gruppe 3 des Periodensystems, ausgenommen  
Actinoide.

09000068 064401



## Zusammenfassung

Die Erfindung stellt eine kriechfeste korrosionsbeständige Nickelbasislegierung für eine Anwendung in der Hochtemperaturtechnik dar, bestehend aus in Gew.-%

0,0015	bis 0,60 Kohlenstoff ( C )
0,20	bis 0,90 Stickstoff ( N )
22,0	bis 32,0 Chrom ( Cr )
5,0	bis 20,0 Elemente der Gruppe 4,5 und 6 des Periodensystems ausgenommen Cr
0,03	bis 3,0 Aluminium ( Al )
0,4	bis 3,0 Silizium ( Si ) bis 0,15 Elemente der Gruppe 3 des Periodensystems ausgenommen Actinoide bis 0,60 Mangan ( Mn ) bis 14,8 Eisen ( Fe ) bis 0,01 Bor ( B ) max 0,014 Phosphor ( P ) max 0,004 Schwefel ( S ) min 51 Nickel ( Ni ) und/oder Cobalt ( Co )

und erschmelzungsbedingte Verunreinigungen.

09000068-061401

Erfindungsgemäße Legierungen: Legierungen 1 bis 5  
Vergleichslegierungen: Legierungen 6 bis 9

Tabelle 2

Legierung	C [%]	Si [%]	Mn [%]	Cr [%]	Mo [%]	Ni [%]	W [%]	Co [%]	N [%]	Al [%]	B [%]	Fe [%]	Nb+Ta [%]	Ce+La [%]
Leg. 1	0,07	0,4	0,1	25,4	-	bal.	8,8	10,3	0,22	0,6	0,001	0,3	-	0,096
Leg. 2	0,05	0,8	0,2	24,2	2,4	bal.	6,3	0,3	0,54	0,5	0,001	5,2	1,4	0,015
Leg. 3	0,25	2,2	0,1	30,1	-	bal.	10,2	0,2	0,28	1,7	0,002	0,2	-	0,138
Leg. 4	0,12	0,5	0,1	26,7	-	bal.	11,3	0,1	0,44	0,3	0,003	0,2	0,8	0,020
Leg. 5	0,08	0,9	0,2	28,3	5,6	bal.	12,5	0,3	0,60	0,2	0,002	0,1	-	0,047
Leg. 6	0,07	0,2	0,1	15,4	-	bal.	-	0,2	-	0,2	0,001	8,8	-	-
Leg. 7	0,03	0,1	0,2	21,6	8,8	bal.	-	0,1	-	0,2	0,002	0,4	3,7	0,003
Leg. 8	0,02	0,8	0,2	31,5	-	bal.	-	0,3	0,48	0,1	0,002	0,1	-	-
Leg. 9	0,10	0,4	0,2	22,1	2,3	bal.	13,7	0,1	-	0,3	0,001	0,2	-	0,008

Tabelle 3

Legierung	Rp0,2 800°C [MPa]	Bruchdehnung A bei 800°C [%]	Rp0,2 1000°C [MPa]	Bruchdehnung A bei 1000°C [%]	Rp 1% Dehn. 1000°C 500h	Bruchdehnung A bei 1100°C [%]	Rp0,2 1100°C [MPa]	Rp 1% Dehn. 1100°C 500h
Leg. 1	315	21	156	21	20 MPa	40	71	10 MPa
Leg. 2	302	18	130	34	20 MPa	49	85	12 MPa
Leg. 3	391	25	125	25	18 MPa	32	76	10 MPa
Leg. 4	394	19	142	18	22 MPa	35	82	12 MPa
Leg. 5	375	20	152	24	22 MPa	42	95	14 MPa
Leg. 6	102	56	26	115	8 MPa	110	14	4 MPa
Leg. 7	235	96	98	110	13 MPa	132	46	6 MPa
Leg. 8	285	20	80	25	12 MPa	48	51	8 MPa
Leg. 9	270	57	120	83	17 MPa	82	65	8 MPa